



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201829201 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：106135013

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/36 (2006.01)****B32B7/02 (2006.01)**

(30)優先權：2016/10/17 日本

2016-203297

(71)申請人：日商荒川化學工業股份有限公司 (日本) ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：佐藤義昌 SATO, YOSHIMASA (JP)；引地健介 HIKICHI, KENSUKE (JP)；柏原徹也 KASHIHARA, TETSUYA (JP)；松下泰裕 MATSUSHITA, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

複合塑膠成形物

COMPOSITE PLASTIC MOLDED PRODUCT

(57)摘要

本發明之目的，係提供一種複合塑膠成形物，其含有與工程塑膠良好地相溶之添加劑，在成形時不會著色且具有優異的柔軟性、耐滲出性及成形加工性。本發明之解決手段，係提供一種複合塑膠成形物，其含有(A)工程塑膠及(B)松香酯，其中該松香酯係松香類與碳數 1~9 的一元醇之反應物，具備不具有芳香環的共軛雙鍵之松香酸型樹脂酸及其酯為小於 1 重量%且玻璃轉移溫度為-15°C 以下。

The present invention provides a composite plastic molded product which comprises an additive having good compatibility with an engineering plastic, is free from coloration at the time of molding and is excellent in flexibility, bleed out resistance and moldability. The composite plastic molded product comprises (A) an engineering plastic and (B) a rosin ester which is a reaction product of rosins and a monovalent alcohol having 1 to 9 carbon atoms, has a content of less than 1% by weight of abietic acid type resin acid having no aromatic ring but having a conjugated double bond and an ester thereof, and has a glass transition temperature of -15°C or lower.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

複合塑膠成形物 / COMPOSITE PLASTIC MOLDED PRODUCT

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種複合塑膠成形物。

【先前技術】

【0002】因為複合塑膠成形物係具有優異的機械強度，所以被加工成為射出成形品、薄膜、薄片纖維等且被利用在行動電話、個人電腦的電子機器、LED裝置等廣泛的用途。

【0003】複合塑膠成形物的基材係有聚氯乙烯、聚乙烯等的泛用塑膠；聚醯胺、聚碳酸酯、聚酯等的工程塑膠；聚醯胺醯亞胺、聚苯砜、聚醚砜等的超級工程塑膠等。特別是工程塑膠，係被使用在耐熱性優異之可靠性較高的基材，液晶電視零件、光纖等的電子零件、衣料用纖維、汽車零件等。又，在將工程塑膠成形時，為了容易加工且賦予柔軟性而添加鄰苯二甲酸系可塑劑等。但是鄰苯二甲酸系可塑劑，係依照塑膠基材而未充分地相溶且可塑劑從基材滲出(稱為“滲出；bleed out”)，而且對人體的健康和環境可能造成有害的影響。

【0004】作為解決上述課題之技術，例如習知一種對含有苯乙烯系樹脂及熱可塑性樹脂之樹脂組成物使用特定量有機矽氧烷之熱可塑性樹脂組成物(專利文獻 1)。又，亦習知一種含有聚醯胺樹脂、脂肪族聚酯樹脂或半芳香族聚酯樹脂之熱可塑性樹脂、填充材及松香之熱可塑性樹脂組成物(專利文獻 2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]日本特開 2012-072203 號公報

[專利文獻 2]日本國際公開第 2013/069365 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】 但是，專利文獻 1 所記載之發明，係使用苯乙烯系樹脂時，無法充分地抑制滲出，而且成形加工性亦較差。又，專利文獻 2 所記載的發明係在成形時著色。

【0007】 本發明之目的，係提供一種含有與工程塑膠良好地相溶之添加劑，在成形時不著色且具有優異的柔軟性、耐滲出性及成形加工性之複合塑膠成形物，

[用以解決課題之手段]

【0008】 為了開發上述的複合塑膠成形物，本發明者等專心研討之結果，發現含有特定松香酯之物可解決上述課題。亦即，本發明的一形態之複合塑膠成形物，係具備以下的構成。

【0009】 1.一種複合塑膠成形物，含有(A)工程塑膠及(B)松香酯，其中該松香酯係松香類與碳數 1~9 的一元醇之反應物，具備不具有芳香環的共軛雙鍵之松香酸型樹脂酸及其酯為小於 1 重量%且玻璃轉移溫度為-15℃以下。

【0010】 2.如項 1 所述之複合塑膠成形物，其中(A)成分係選自由聚碳酸酯、聚醯胺及聚酯所組成群組之至少 1 種。

【0011】 3.如項 1 或 2 所述之複合塑膠成形物，其中(B)成

分的酯化度為 94 重量%以上。

【0012】 4.如項 1 至 3 中任一項所述之複合塑膠成形物，其中(B)成分的酸價為 2mgKOH/g 以下。

【0013】 5.如項 1 至 4 中任一項所述之複合塑膠成形物，其中前述松香類係含有不均化松香及氫化松香之中至少任一種。

【0014】 6.如項 1 至 5 中任一項所述之複合塑膠成形物，其中在前述松香酯中，係以成為 15 重量%以上之方式含有二氫松香酸酯、或以成為 10 重量%以上之方式含有四氫松香酸酯(但是，(B)成分中的樹脂酸及其酯之合計含量為 100 重量%)。

【0015】 7.如項 1 至 6 中任一項所述之複合塑膠成形物，其中在前述(B)成分中，係以成為 40 重量%以上之方式含有脫氫松香酸酯(但是，(B)成分中的樹脂酸及其酯之合計含量為 100 重量%)。

【0016】 8.如項 1 至 7 中任一項所述之複合塑膠成形物，其中前述(A)成分與 B)成分的含有比率(固體成分重量)為 $(A)/(B)=40/60\sim90/10$ 。

[發明效果]

【0017】 因為本發明的複合塑膠成形物係工程塑膠與松香酯為良好地相溶之物，所以在成形時不會著色且具有優異的柔軟性、耐滲出性及成形加工性。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0018】 本發明的一實施形態之複合塑膠成形物(以下，亦

稱為成形物)，係含有工程塑膠(A)(以下，稱為(A)成分)及特定的松香酯(B)(以下，稱為(B)成分)。

【0019】 <關於(A)成分>

(A)成分，係具有不僅是在分子鏈含有碳，而且亦含有氧、氮等之結構。因此(A)成分係具有優異的耐熱性。(A)成分係沒有特別限定。(A)成分係以具有熱可塑性者為佳。具有熱可塑性之(A)成分，係例如可舉出聚醯胺、聚酯、聚碳酸酯、聚縮醛等。該等亦可使用複數種。

【0020】 作為聚醯胺，係沒有特別限定。聚醯胺係能夠使用各種習知之物。聚醯胺係例如可舉出 6-耐綸、6,6-耐綸、6,10-耐綸、12-耐綸、9-耐綸、聚醯胺 4、聚醯胺 12 等。又，聚醯胺可舉出聚醯胺 6T、聚醯胺 9T、聚醯胺 10T 等的芳香族耐綸等。

【0021】 聚醯胺的重量平均分子量，係沒有特別限定。就與(B)成分的相溶性而言，重量平均分子量係以 10000~60000 左右為佳，較佳為 20000~50000 左右。

【0022】 作為聚酯，係沒有特別限定。聚酯能夠使用各種習知之物。聚酯係例如可舉出聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚間苯二甲酸乙二酯、聚間苯二甲酸丁二酯、聚己二酸對苯酯、聚對苯二甲酸對苯酯等的芳香族系聚酯；聚己二酸乙二酯聚己二酸丁二酯、聚- ϵ -己內酯、聚乳酸、多羥基丁酸酯、聚琥珀酸丁二酯等的脂肪族系聚酯等。

【0023】 聚酯的重量平均分子量係沒有特別限定。就與(B)成分的相溶性而言，重量平均分子量係以 10000~200000 左右為佳，較佳為 15000~150000 左右。

【0024】作為聚碳酸酯，係沒有特別限定。聚碳酸酯係能夠使用各種習知之物。聚碳酸酯，係例如能夠使用在酯交換觸媒的存在下，將碳酸二酯作為碳酸酯源使芳香族二羥基化合物與脂肪族二羥基化合物藉由酯交換反應進行而共聚合之方來得到；及藉由使芳香族二羥基化合物與光氣反應來得到等。又，聚碳酸酯亦可具有分枝結構。

【0025】在上述酯交換法，可使用碳酸二酯作為碳酸酯源。作為碳酸二酯的例子，可舉出碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸雙(氯苯基)酯、碳酸間甲苯酯、碳酸二萘酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二環己酯等。該等亦可使用複數種。

【0026】作為芳香族二羥基化合物，例如可舉出雙酚-A、四溴雙酚-A、雙(4-羥苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥苯基)辛烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-雙(3-第三丁基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(3-溴-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二氯-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3-苯基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3-環己基-4-羥苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-羥苯基)二苯基甲烷等的雙(羥芳基)烷類；雙酚-Z、1,1-雙(4-羥苯基)環戊烷、1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷等的雙(羥芳基)環烷類；4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基醚等的二羥基二芳基醚類；4,4'-二羥基二苯硫醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯硫醚等的二羥基二芳基硫醚類；4,4'-二羥基二苯基亞砷、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基亞砷等的二羥基二芳基亞砷類；4,4'-二羥基二苯砷、4,4'-

二羟基-3,3'-二甲基二苯砜等的二羟基二芳基砜類；氫醌、間苯二酚、4,4'-二羟基二苯基等。該等之中，就較佳之物而言，可舉出 2,2'-雙(4-羟基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羟基苯基)環己烷等。該等亦可使用複數種。

【0027】作為酯交換法的觸媒，能夠適合使用習知的觸媒。觸媒係例如可舉出鹼性化合物、酯交換觸媒等。觸媒係尤其是以鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物、含氮金屬化合物、錫化合物等的金屬化合物等為佳。

【0028】聚碳酸酯的重量平均分子量係沒有特別限定。就與(B)成分的相溶性而言，重量平均分子量係以 10000~100000 左右為佳，以 15000~80000 左右為較佳。

【0029】作為聚縮醛，係沒有特別限定。聚縮醛能夠使用各種習知之物。聚縮醛係例如可舉出聚甲醛(polyoxymethylene)、聚乙醛、聚苯醚(Polyoxyphenylene)、聚-1,3-二氧雜戊環等。

【0030】聚縮醛的重量平均分子量係沒有特別限定。就與(B)成分的相溶性而言，聚縮醛係以 30000~160000 左右為佳，較佳為 50000~130000 左右。

【0031】該等之中，就透明性高就而言，(A)成分係以選自由聚碳酸酯、聚醯胺及聚酯所組成群組之至少 1 種為佳，以聚碳酸酯為較佳。

【0032】(A)成分係按照必要亦可使其含有抗氧化劑、紫外線吸收劑、顏料、染料、強化劑、填充劑、滑劑、脫模劑、結晶核劑、可塑劑、流動性改良劑、抗靜電劑等習知的各種添加

劑。作為抗氧化劑，例如能夠舉出由含硫的酸性化合物或該酸性化合物所形成的衍生物、醚系安定劑、磷系抗氧化劑；硫醚系安定劑、受阻胺系安定劑、環氧系安定劑等。又，作為紫外線吸收劑，例如可舉出苯并三唑系紫外線吸收劑、三嗪系紫外線吸收劑等。

【0033】(B)成分係松香酯，松香類與碳數 1~9 的一元醇之反應物。

【0034】作為(B)成分的構成成分之松香類，係沒有特別限定而能夠使用習知的各種松香。作為松香類，例如可舉出印尼松香、松脂膠(gum rosin)、妥爾油松香(tall oil rosin)、木松香等的天然松香；將天然松香純化而得到的純化松香；使天然松香氫化反應而得到的氫化松香；及使天然松香不均化反應而得到的不均化松香等。松香類亦可使用複數種。就抑制成形物的著色而言，該等之中，松香類係以不均化松香及氫化松香為佳。

【0035】上述純化松香，係能夠使用蒸餾法、萃取法、再結晶法等各種習知的手段而得到。作為蒸餾法，例如可舉出將上述天然松香在通常 200~300℃左右的溫度、0.01~3kPa 左右的減壓下進行蒸餾之方法等。萃取法係例如可舉出使上述天然松香成為鹼水溶液，使用各種有機溶劑將不溶性不皂化物萃取後，將水層中和之方法等。再結晶法係例如可舉出將上述天然松香溶解在作為良溶劑的有機溶劑，隨後，將溶劑餾去而成為濃厚的溶液，而且添加作為弱溶劑的有機溶劑之方法等。

【0036】上述不均化松香，係能夠使用各種習知的手段而得到。例如不均化松香，係可舉出在不均化觸媒的存在下使原

料的天然松香或經純化處理的純化松香進行加熱反應之方法等。作為不均化觸媒，係能夠使用鈮-碳、銻-碳、鉑-碳等的負載觸媒；鎳、鉑等的金屬粉末；碘、碘化鐵等的碘化物等各種習知之物。相對於松香 100 重量份，觸媒的使用量係通常 0.01~5 重量份左右，較佳為 0.01~1 重量份左右。反應溫度為 100~300℃ 左右，較佳為 150~290℃ 左右。又，就提高所得到的松香酯之色調而言，不均化松香係使用上述蒸餾法進行純化為佳。

【0037】上述氫化松香，係能夠藉由使用習知的氫化條件而將松香類氫化來得到。例如得到氫化松香之方法，可舉出在氫化觸媒的存在下且氫壓為 2~20MPa 左右，將松香類在 100~300℃ 左右加熱之方法等。又，氫壓為 5~20MPa 左右，反應溫度係以設為 150~300℃ 左右為佳。作為氫化觸媒，能夠使用負載觸媒、金屬粉末、碘、碘化物等各種習知之物。作為負載觸媒，可舉出鈮-碳、銻-碳、釷-碳、鉑-碳等。作為金屬粉末，可舉出鎳、鉑等。作為碘化物，可舉出碘化鐵等。該等之中，因為得到的松香類之氫化率變高、氫化時間變短，係以鈮、銻、釷、及鉑系觸媒為佳。又，相對於松香類 100 重量份，氫化觸媒的使用量係通常以 0.01~5 重量份左右為佳，以 0.01~2 重量份左右為較佳。

【0038】(B)成分的構成成分之醇，必須使用碳數 1~9 的一元醇。使用碳數大於 9 之一元醇時，所得到的(B)成分係不容易與(A)成分相溶，而且從成形物分離後的液狀(B)成分容易滲出。又，因為所得到的(B)成分與(A)成分較良好地相溶且成形物亦發揮優異的耐滲出性，以使用碳數 1~8 的一元醇為佳。作

為碳數 1~8 的一元醇之具體例，可舉出甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正辛醇、2-乙基己醇等。該等亦可使用複數種，而且從同樣的觀點，以碳數為 1~4 的一元醇為較佳，以甲醇或乙醇為特佳。

【0039】(B)成分之加德納(Gardner)色數為 1 以下，較佳是黑曾(Hazen)色數為 200H 以下。藉由松香酯的加德納色數為 1 以下，成形物不容易著色。加德納色數、黑曾色數係依據 JIS K 0071 而各自以加德納單位、黑曾單位而測定。

【0040】(B)成分之玻璃轉移溫度(Tg)為 -15℃ 以下。藉由(Tg)為 -15℃ 以下，能夠得到具有優異的柔軟性之成形物。又，就成形物具有優異的耐滲出性而言，Tg 係以 -40~-15℃ 為佳，玻璃轉移溫度係使用依據 JIS K 7121 所規定的方法而測定。

【0041】(B)成分係沒有特別限定。(B)成分係通常酯化度為 94 重量%以上，較佳為 96 重量%以上。在此，酯化度係能夠從(B)成分的凝膠滲透層析法(GPC)測定時之全尖峰面積總和、及對應(B)成分中的單酯體之尖峰面積，使用式(1)而求取。酯化度越大，(B)成分之初期色調越高，成形時亦容易抑制著色。

$$\text{酯化度}(\%) = [A / \text{全尖峰面積總和}] \times 100(1)$$

式(1)中，A 係表示重量平均分子量(聚苯乙烯換算值)240 的尖峰面積(對應松香酯中的單酯體之尖峰面積)。

【0042】(B)成分之具備不具有芳香環的共軛雙鍵之松香酸型樹脂酸及其酯的含量為小於 1 重量%。藉此，成形物係不容易著色。又，從同樣的觀點而言，含量為小於 0.5 重量%，較佳為實質上為 0 重量%(無法檢測的程度)。又，含量係能夠藉

由調製經施行以下的前處理之松香酯的溶液且藉由氣體層析儀分析(GC)來求取。

【0043】 (試樣前處理法)

精稱松香酯 10mg，添加 2mL 之 MeOH/甲苯(50/50)混合液且溶解。其次，滴下三甲基矽烷基重氮甲烷 10%己烷溶液將試料甲酯化且進行分析。

【0044】 (GC 測定條件)

機種：Agilent 6890 Series

管柱：BDS(Supelco 製)0.3mm Φ ×25m、膜厚 0.25 μ m

檢出器：氫火焰離子化檢測器(FID)

管柱溫度：190℃ 一定 30 分鐘

注入口溫度：250℃

檢測器溫度：280℃

載氣：N₂ 100kPa、2.2mL/min

分割比：50/1

注入量：1.0 μ L

【0045】 具備不具有芳香環的共軛雙鍵之松香酸型樹脂酸，係包含松香酸及其異構物。作為松香酸的異構物，可舉出新松香酸、左旋海松酸(levopimaric acid)、長葉松酸(palustric acid)等。作為松香酸的異構物，係不包含具有芳香環之脫氫松香酸。又，作為松香酸的異構物，係不包含海松脂酸、異海松脂酸、山達海松脂酸(sandaracopimaric acid)等海松脂酸型的樹脂酸。

【0046】 作為(B)成分的製造方法，係沒有特別限定。製造方法係能夠採用習知的酯化方法。針對上述松香類及醇的各添加

量，係沒有特別限定。添加量係通常醇的 OH 基/松香類的 COOH 基(當量比)為 0.8~8 左右，較佳是以成為 3~7 左右的範圍之方式決定。酯化反應的反應溫度係通常 150~320℃ 左右，較佳為 150~300℃ 左右。反應時間係通常 2~24 小時左右，較佳為 2~7 小時左右。而且，為了縮短反應時間之目的，能夠在觸媒的存在下使其進行酯化反應。作為觸媒，例如可舉出對甲苯磺酸等的酸觸媒；氫氧化鈣、氫氧化鎂等的金屬的氫氧化物；氧化鈣、氧化鎂等的金屬氧化物等。因為酯化反應的結果係生成水，所以該反應係能夠邊將所生成的水往系統外除去邊進行。考慮所得到的松香酯之色調時，以在惰性氣體氣流下進行反應為佳。該反應係必要時能夠在加壓下進行。又，亦可在對松香類及醇為非反應性的有機溶劑中使其反應。作為該有機溶劑，例如可舉出己烷、環己烷、甲苯、二甲苯等。又，使用有機溶劑時，係按照必要能夠將有機溶劑或未反應的原料減壓餾去。

【0047】使用純化松香、不均化松香或氫化松香作為松香類時，天然松香的純化、不均化或氫化係能夠在將天然松香與醇類酯化之後實施，或者能夠將天然松香進行純化、不均化或氫化且將所得到的松香類與醇進行酯化。

【0048】(B)成分的酸價，係以 2mgKOH/g 以下為佳，以 1mgKOH/g 以下為較佳。藉此，不會將(A)成分分解且能夠對成形物賦予柔軟性。酸價係依據 JIS K 0070 而測定。

【0049】(B)成分係以二氫松香酸酯的含量成為 15 重量%以上或四氫松香酸酯的含量成為 10 重量%以上之方式含有(但是，(B)成分中的樹脂酸及其酯之合計含量為 100 重量%)為佳。

藉此，在將(A)成分及(B)成分成形時，不容易產生著色。

【0050】(B)成分係以脫氫松香酸酯的含量成為40重量%以上之方含有(但是，(B)成分中的樹脂酸及其酯之合計含量為100重量%)為佳。藉此，在將(A)成分及(B)成分成形時，不容易產生著色。

【0051】(B)成分係在不損害本實施形態的效果之範圍，亦可按照必要而含有其它添加劑。作為其它添加劑，例如可舉出抗氧化劑、聚合抑制劑及敏化劑等。相對於(B)成分100重量份，其它添加劑係以0.5~10重量份為佳。

【0052】本實施形態的複合塑膠成形物係沒有特別限定。複合塑膠成形物係能夠使用各種習知的方法來製造。複合塑膠成形物，係例如能夠藉由使用將(A)成分及(B)成分在溫度220~280℃左右0.5~6小時混煉後進行成形之方法；及將(B)成分預先添加在經加熱的(A)成分且在混煉後成形之方法等來製造。

【0053】(A)成分與(B)成分的含有比率(固體成分重量)係沒有特別限定。就成形物具有優異的柔軟性及成形加工性而言，含有比率係以(A)/(B)=40/60~90/10為佳。

【0054】作為成形條件，係無法只有一種含義地定義，考慮目標成形物的變形等而適當地調整溫度、壓力即可。作為成形方法，例如可舉出射出成形、擠製成形、轉移成形、吹氣成形、熱沖壓成形、壓延機成形、塗佈成形、澆鑄成形、浸漬成形、真空成形、轉移成形等。

[實施例]

【0055】以下，舉出實施例及比較例而更詳細地說明本發

明。本發明係不被該等限定。又，實施例中，「%」係表示「重量%」，「份」係表示「重量份」。

【0056】製造例 1(松香酯 1 的製造)

將中國不均化松香(廣西信州荒川化學工業有限公司製)100g、甲醇 300g 添加至 1L 高壓釜且將系統內的氧除去後，升溫至 290℃ 為止。高壓釜的內壓係到達最大為 14MPa 為止。邊每 20 分鐘脫壓而將水蒸氣除去邊使其酯化反應 2 小時。將所得到的反應液使用旋轉蒸發器濃縮後，藉由添加氫氧化鈣 5g 且在液溫 150~270℃、壓力 0.4kPa 條件下進行單蒸餾，而以主餾分的方式得到 68g 松香酯 1。

【0057】製造例 2(松香酯 2 的製造)

在製造例 1，除了將中國不均化松香變更成為高氫化松香(Forestar Chemical Co.,Ltd.製)以外，係同樣地進行而得到 64g 松香酯 2。

【0058】製造例 3(松香酯 3 的製造)

在製造例 1，除了將中國不均化松香變更成為低氫化松香(Forestar Chemical Co.,Ltd.製)以外，係同樣地進行而得到 64g 松香酯 3。

【0059】製造例 4(松香酯 4 的製造)

在製造例 1，除了變更成為蒸餾不均化松香(荒川化學工業(股)製)以外，係同樣地進行而得到 64g 松香酯 4。

【0060】製造例 5(松香酯 5 的製造)

將製造例 4 所得到的松香酯 4100g 及 2-丙醇 100g 添加至具備攪拌裝置、冷卻管及氮氣導入管之 300ml 燒瓶，升溫至

40℃ 且溶解後，容器係浸泡在恆溫循環裝置。從 40℃ 降溫且在途中投入種結晶。棉狀白色結晶急速增加之後，使裝置降溫至 5℃ 且保持 1.5 小時。隨後，在吸引過濾，使用原料添加量的 1/3~1/2 倍之 2-丙醇將結晶洗淨。接著，在 50℃、10Torr 進行減壓乾燥 2 小時。針對所得到的結晶，進一步重複上述的再結晶操作 2 次，來得到 28g 的松香酯 5。

【0061】製造例 6(松香酯 6 的製造)

在製造例 1，除了將中國不均化松香變更成為蒸餾不均化松香(荒川化學工業(股)製)且將甲醇變更成為乙醇以外，係同樣地進行而得到 65g 松香酯 6。

【0062】比較製造例 1(松香酯 7 的製造)

在製造例 1，除了將中國不均化松香變更成為中國氫化松香(廣西梧州荒川化學工業有限公司製)以外，係同樣地進行而得到 65g 松香酯 6。

【0063】比較製造例 2(松香酯 8 的製造)

在製造例 1，除了將中國不均化松香變更成為松脂膠(gum rosin)(廣西梧州荒川化學工業有限公司製)以外，係同樣地進行而得到 65g 松香酯 7。

【0064】比較製造例 3(松香酯 9 的製造)

在製造例 1，除了將甲醇變更成為 1-癸醇以外，係同樣地進行而得到 65g 松香酯 10。

【0065】又，使用 HERCOLYN D(氫化松香甲酯、Eastman Chemical 公司製)作為松香酯 10(參考比較例 4)、及 DOP 作為其它化合物(參考比較例 4)。

【0066】松香酯 1~10 及 DOP 的各種物性，係如以下進行測定。將結果顯示在表 1。

【0067】<熔點及玻璃轉移溫度(Tg)>

依據在 IS K7121 所規定的差示掃描熱量測定(熱流束 DSC)來測定。(DSC 測定機器：理學電氣(股)製 DSC8230B)

【0068】<色調>

依據 JIS K 0071 且以加德納-單位、黑曾單位進行測定。

【0069】<酸價>

依據 JIS K0070 而進行測定。

【0070】<酯化度的算出>

使松香酯 1~10 溶解在四氫呋喃而調製 0.5%的溶液。針對該溶液係依照下述的條件下而進行 GPC 測定，而且依照下述式(1)來算出酯化度。

【0071】(GPC 測定條件)

機種：製品名「HLC-8220」，TOSOH(股)製

管柱：製品名「TSKgel G2500HXL」、TOSOH(股)製、1 支

製品名「TSKgel G2000HXL」、TOSOH(股)製、2 支

製品名「TSKgel G1000・HXL」、TOSOH(股)製、1 支的
連結

展開溶劑流量：四氫呋喃、1mL/分鐘

測定溫度：40℃

松香酯 11~10 的酯化度(%)=[A/全尖峰面積總和]×100...(1)

【0072】式(1)中，A 係表示重量平均分子量(聚苯乙烯換算值)240 的尖峰面積(對應松香酯 1~8 中的單酯體之尖峰面積)。

【0073】 [表 1]

		色調	熔點 (°C)	Tg (°C)	酸價 (mgKOH/g)	酯化度(%)
製造例 1	松香酯 1	160H	液狀	-23	<1	97
製造例 2	松香酯 2	30H	液狀	-30	<1	99
製造例 3	松香酯 3	30H	液狀	-30	<1	99
製造例 4	松香酯 4	40H	液狀	-22	<1	99
製造例 5	松香酯 5	10H	65	-17	<1	99
製造例 6	松香酯 6	40H	液狀	-21	<1	99
比較製造例 1	松香酯 7	120H	液狀	-29	<1	98
比較製造例 2	松香酯 8	1G	液狀	-25	<1	99
比較製造例 3	松香酯 9	160H	液狀	-15	2.6	98
參考比較例 4	松香酯 10	5G	液狀	-27	4.5	89

【0074】 <松香酯組成比的分析>

針對松香酯中的松香成分(樹脂酸成分)的組成比之分析，係藉由氣體層析儀分析(GC)來進行分析。松香酯係進行以下的前處理，來調整溶液且在下述的條件下進行 GC 測定。將結果顯示在表 2。

【0075】 (試樣前處理法)

精稱松香酯 10mg，添加甲醇/甲苯(50/50)混合液 2mL 而溶解。滴下三甲基矽烷基重氮甲烷 10%己烷溶液來將試料甲酯化且進行分析。

【0076】 (GC 測定條件)

機種：Agilent 6890 系列

管柱：BDS(Supelco 公司製)0.3mmΦ×25m、膜厚 0.25μm

檢測器：氫化火焰離子化檢測器(FID)

管柱溫度：190°C 一定 30 分鐘

注入口溫度：250°C

檢測器溫度：280℃

載氣：N₂ 100kPa、2.2mL/min

分割比：50/1

注入量：1.0 μL

【0077】松香酯的組成比，係劃分成為以下每一個滯留時間(以下，亦稱為 RT)而算出。

中性成分：在 RT0~4.1 分鐘所檢測出的尖峰

四氫松香酸酯：在 RT4.1 分鐘~10 分鐘所檢測出的尖峰之中，在 4.6 分鐘、5.1 分鐘、5.3 分鐘、5.6 分鐘、5.8 分鐘、6.0 分鐘、6.1 分鐘、6.4 分鐘、7.0 分鐘所檢測出的尖峰

二氫松香酸酯：在 RT4.1 分鐘~10 分鐘所檢測出的尖峰之中，四氫松香酸酯以外之物

松香酸酯：在 RT11.2 分鐘所檢測出的尖峰

脫氫松香酸酯：在 RT11.7 分鐘所檢測出的尖峰

【0078】[表 2]

	松香酯型 成分(%)	二氫松香 酸酯(%)	四氫松香 酸酯(%)	脫氫松香 酸酯(%)	中性成分 (%)	其他松香 酸酯(%)
松香酯 1	0.1	33.4	0.3	63.5	1.2	1.4
松香酯 2	—	—	93.4	3.2	3.4	—
松香酯 3	—	74.7	18.2	6.7	0.3	0.1
松香酯 4	—	21.4	0.2	73.3	2.0	3.1
松香酯 5	—	—	2.2	97.4	—	0.4
松香酯 6	—	21.4	0.2	73.3	2.0	3.1
松香酯 7	1.6	68.9	20.6	6.9	1.8	0.2
松香酯 8	84.7	—	—	4.2	—	11.1
松香酯 9	0.1	33.4	0.3	63.5	1.2	1.4
松香酯 10	7.6	68.9	3.6	9.9	2.9	0.2

【0079】<複合塑膠成形物的調製(聚碳酸酯)>

實施例 1~7、比較例 1~8

在具備溫度計、冷卻管之反應容器，各自添加 25g 聚碳酸酯(商品名『PC(STELLA 製)』、日本 TEST PANEL(股)製、重量平均分子量：44000)及 25g 松香酯 1，使其升溫至 240℃ 為止。使其攪拌 1 小時且冷卻至室溫為止後。使用加熱沖壓機(溫度：230℃、預熱時間 2 分鐘、加壓：10MPa×1 分鐘)而進行沖壓成形來得到複合塑膠成形物。又，係採用在表 3 所顯示的組成而調製各自複合塑膠成形物且進行評價以下的項目。

【0080】<有無著色>

目視確認塑膠成形物有無著色。

○：無著色

×：有著色

【0081】<耐滲出性>

目視確認添加劑從塑膠成形物滲出且依照以下的基準進行評價。

(評價基準)

◎：添加劑無滲出且透明。

○：有不透明感，但是添加劑無滲出。

△：有不透明感且添加劑有若干滲出。

×：有不透明感且添加劑有滲出。

【0082】<柔軟性>

以兩手拿著塑膠成形物且往下方向施加力量，而且依照以下的基準進行評價柔軟性。

(評價基準)

- ◎：成形物經時亦無產生裂紋。
- ：經時容易產生裂紋，但是剛成形後無裂紋。
- ×：成形物在剛成形後產生裂紋。

【0083】 <成形加工性(熔融流動速率(MFR))>

使用熔融指數計((股)東洋精機製作所製、型式：P-01)在溫度 230℃、荷重 2.16kg 的條件下測定塑膠成形物測定。數值越高係表示具有越優異的成形加工性。

【0084】 [表 3]

	(A)成分		添加劑		有無 著色	耐滲出性	柔軟性	成形加工性 (g/10min)
實施例 1	A-1	50	松香酯 1	50	○	◎	◎	449.7
實施例 2	A-1	50	松香酯 2	50	○	○	○	464.3
實施例 3	A-1	50	松香酯 3	50	○	○	○	459.9
實施例 4	A-1	50	松香酯 4	50	○	◎	◎	446.5
實施例 5	A-1	50	松香酯 5	50	○	◎	◎	442.5
實施例 6	A-1	50	松香酯 6	50	○	○	◎	450.9
實施例 7	A-1	40	松香酯 4	60	○	◎	◎	735.1
比較例 1	A-1	50	松香酯 7	50	×	○	○	461.1
比較例 2	A-1	50	松香酯 8	50	×	◎	◎	458.6
比較例 3	A-1	50	松香酯 9	50	○	×	◎	無法測定
比較例 4	A-1	50	松香酯 10	50	×	○	○	439.3
比較例 5	A-1	50	DOP	50	○	×	◎	無法測定
比較例 6	A-1	50	TAFTEC	50	○	△	◎	19.3
比較例 7	A-1	50	METABLEN	50	×	×	×	無法測定
比較例 8	A-1	100	—	—	○	◎	×	0.7

・ (A-1)成分：聚碳酸酯、商品名「PC(STELLA 製)」、日本 TEST PANEL(股)製。

DOP：鄰苯二甲酸二辛酯

・ TAFTEC：氫化苯乙烯系熱可塑性樹脂、商品名『TAFTEC

H1062』、旭化成(股)製

・ METABLEN：橡膠系樹脂、商品名『METABLEN L-1000』、三菱 Chemical(股)製

【0085】<複合塑膠成形物的調製(聚醯胺)>

實施例 8、比較例 9~10

在具備溫度計、冷卻管之反應容器，各自添加 45g 聚醯胺 (商品名『UNITIKA NYLON6 A1030FR』、UNITIKA(股)製)及 5g 松香酯 3 且使其升溫至 240℃。使其攪拌 1 小時且冷卻至室溫為止後，使用加熱沖壓機(溫度：230℃、預熱時間：2 分鐘、加壓：10MPa×1 分鐘)進行沖壓成形來得到複合塑膠成形物。又，採用在表 4 顯示的組成各自調製複合塑膠成形物。在與上述同樣的條件下進行評價耐滲出性、柔軟性及成形加工性。

【0086】 [表 4]

	(A)成分		添加劑		耐滲出性	柔軟性	成形加工性 (g/10min)
實施例 8	A-2	90	松香酯 3	10	○	◎	22.6
比較例 9	A-2	100	—	—	○	◎	13.6
比較例 10	A-2	90	DOP	10	×	◎	無法測定

【符號說明】

無。

發明摘要

【發明名稱】（中文/英文）

複合塑膠成形物 / COMPOSITE PLASTIC MOLDED PRODUCT

【中文】

本發明之目的，係提供一種複合塑膠成形物，其含有與工程塑膠良好地相溶之添加劑，在成形時不會著色且具有優異的柔軟性、耐滲出性及成形加工性。

本發明之解決手段，係提供一種複合塑膠成形物，其含有 (A) 工程塑膠及 (B) 松香酯，其中該松香酯係松香類與碳數 1~9 的一元醇之反應物，具備不具有芳香環的共軛雙鍵之松香酸型樹脂酸及其酯為小於 1 重量%且玻璃轉移溫度為 -15°C 以下。

【英文】

The present invention provides a composite plastic molded product which comprises an additive having good compatibility with an engineering plastic, is free from coloration at the time of molding and is excellent in flexibility, bleed out resistance and moldability. The composite plastic molded product comprises (A) an engineering plastic and (B) a rosin ester which is a reaction product of rosins and a monovalent alcohol having 1 to 9 carbon atoms, has a content of less than 1% by weight of abietic acid type resin acid having no aromatic ring but having a conjugated double bond and an ester thereof, and has a glass transition temperature of -15°C or lower.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
無。

申請專利範圍

1. 一種複合塑膠成形物，含有(A)工程塑膠及(B)松香酯，其中該松香酯係松香類與碳數 1~9 的一元醇之反應物，具備不具有芳香環的共軛雙鍵之松香酸型樹脂酸及其酯為小於 1 重量%且玻璃轉移溫度為 -15°C 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之複合塑膠成形物，其中(A)成分係選自由聚碳酸酯、聚醯胺及聚酯所組成群組之至少 1 種。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之複合塑膠成形物，其中(B)成分的酯化度為 94 重量%以上。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之複合塑膠成形物，其中(B)成分的酸價為 2mgKOH/g 以下。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之複合塑膠成形物，其中前述松香類係含有不均化松香及氫化松香之中至少任一種。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之複合塑膠成形物，其中在前述松香酯中，係以成為 15 重量%以上之方式含有二氫松香酸酯、或以成為 10 重量%以上之方式含有四氫松香酸酯(但是，(B)成分中的樹脂酸及其酯之合計含量為 100 重量%)。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之複合塑膠成形物，其中在前述(B)成分中，係以成為 40 重量%以上之方式含有脫氫松香酸酯(但是，(B)成分中的樹脂酸及其酯之合計含量為 100 重量%)。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述之複合塑膠成形物，其中前述(A)成分與 B)成分的含有比率(固體成分重量)為 $(A)/(B)=40/60\sim90/10$ 。

圖式
無。